

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-013734

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl. G03G 9/097  
G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 11-188130

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 01.07.1999

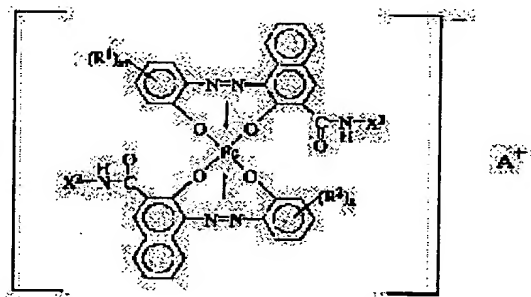
(72)Inventor : KANAMARU YUTAKA  
FUKUSHIMA YOSHIHIRO  
HIRATA SHUICHI  
MORIYAMA SHINJI

## (54) NEGATIVE CHARGE TYPE TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative charge type toner having a low minimum fixing temperature, excellent in anti-offsetting property, blocking resistance and durability and also having stable chargeability.

SOLUTION: The negative charge type toner contains a bonding resin, a wax, a negative charge type charge controlling agent and a positive charge type charge controlling agent. The acid value of the bonding resin is  $\geq 10$  mgKOH/g, the melting point of the wax is 60-90° C and the negative charge type charge controlling agent is a metallic complex salt compound of the formula, wherein R1 and R2 are each H, 1-18C alkyl, 2-18C alkenyl, sulfonamido or the like, X1 and X2 are each H, 1-18C alkyl, 1-18C alkoxy or the like, A<sup>+</sup> is an H ion, an Na ion or the like and (m) and (n) are each an integer of 1-3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-02643

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.02.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-13734

(P2001-13734A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08
	9/087		3 4 6
	9/08		3 2 1
			3 3 1
			3 5 1
			3 6 5
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平11-188130

(22)出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 金丸 豊

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72)発明者 福嶋 善弘

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

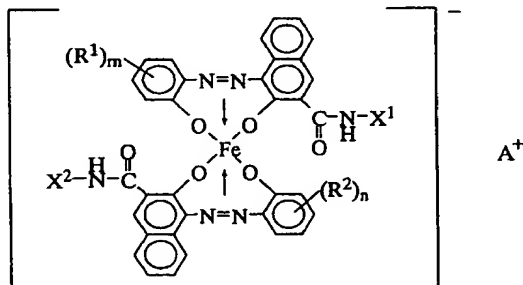
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負帯電性トナー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】最低定着温度が低く、かつ耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性に優れるだけでなく、安定した帯電性をも有する負帯電性トナーの提供。

【解決手段】結着樹脂、ワックス、負帯電性荷電制御剤及び正帯電性荷電制御剤を含有してなる負帯電性トナーであって、結着樹脂の酸価が10mg KOH/g以上であり、ワックスの融点が60～90℃であり、負帯電性荷電制御剤が式(Ⅰ)：



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、スルホンア

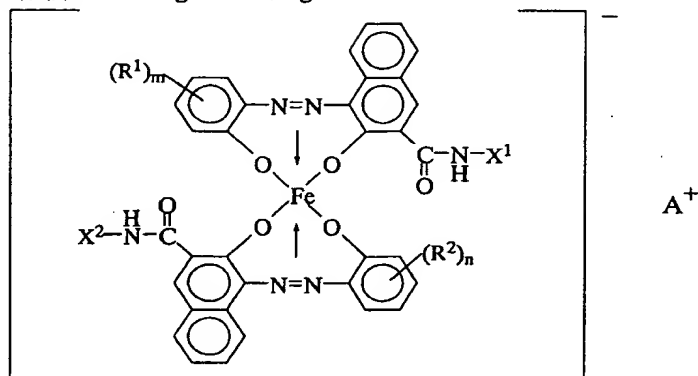
ミド基などを、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基などを、A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオンなどを、m及びnは1～3の整数を示す)で表される金属錯塩化合物である負帯電性トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、ワックス、負帯電性荷電制御剤及び正帯電性荷電制御剤を含有してなる負帯電性トナーであって、前記結着樹脂の酸価が10mg KOH/g \*

\*以上であり、前記ワックスの融点が60～90℃であり、前記負帯電性荷電制御剤が式(I)：

【化1】



(式中、R¹ 及び R² は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、スルホンアミド基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、炭素数1～18のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R¹ と R² は同じであっても異なってもよく、X¹ 及び X² は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X¹ と X² は同じであっても異なってもよく、A⁺ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンを示し、m及びnは1～3の整数を示す)で表される金属錯塩化合物である負帯電性トナー。

【請求項2】 正帯電性荷電制御剤がニグロシン染料である請求項1記載の負帯電性トナー。

【請求項3】 正帯電性荷電制御剤／式(I)で表される金属錯塩化合物(重量比)が、1/99～50/50である請求項1又は2記載の負帯電性トナー。

【請求項4】 結着樹脂がポリエステル又はハイブリッド樹脂である請求項1～3いずれか記載の負帯電性トナー。

【請求項5】 結着樹脂が、軟化点120～170℃、ガラス転移点58～75℃、かつクロロホルム不溶分率5～50重量%である樹脂(A)と、軟化点90℃以上、120℃未満、ガラス転移点58～75℃、かつクロロホルム不溶分率5重量%未満である樹脂(B)を含有してなる請求項1～4いずれか記載の負帯電性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられる負帯電性トナーに関する。

【0002】

20 【従来の技術】ヒートロール定着方式にみられるオフセット現象を防止し、低温定着性に優れたトナーを得るために低融点のワックスを含有したトナーが開発されている(特開平8-220808号公報)が、熔融混練物の粘度が低下して荷電制御剤の十分な分散性が得られにくい。荷電制御剤が均一に分散していないと、トナーの帯電量分布が広がり、帯電量の低いものはトナー飛散の原因となり、一方、帯電量の高いものは、二成分系現像剤ではキャリアスペントの原因となり、一成分系現像剤では帯電ブレードに融着して、現像剤の耐久性を悪化させる。従って、低温定着性に優れ、かつ荷電制御剤が均一に分散したトナーの開発が要望されている。

【0003】

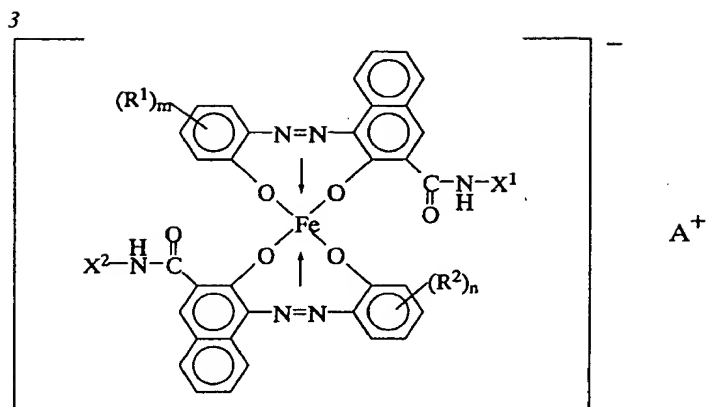
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、最低定着温度が低く、かつ耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性に優れるだけでなく、安定した帯電性をも有する負帯電性トナーを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、ワックス、負帯電性荷電制御剤及び正帯電性荷電制御剤を含有してなる負帯電性トナーであって、前記結着樹脂の酸価が10mg KOH/g 以上であり、前記ワックスの融点が60～90℃であり、前記負帯電性荷電制御剤が式(I)：

【0005】

【化2】



【0006】（式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、スルホンアミド基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は同じであっても異なっているてもよく、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X<sup>1</sup> と X<sup>2</sup> は同じであっても異なっているてもよく、\*

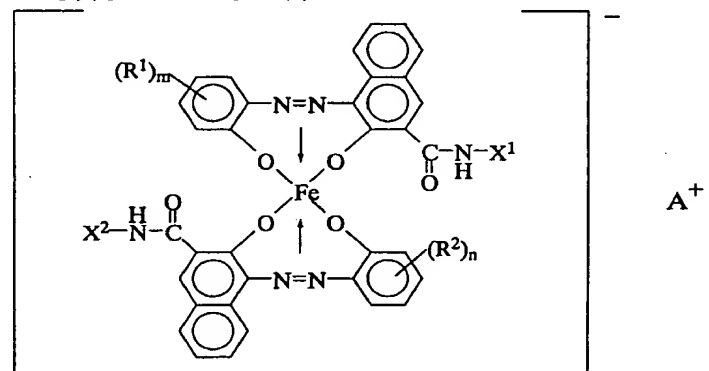
\*A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンを示し、m 及び n は 1～3 の整数を示す）で表される金属錯塩化合物である負帯電性トナーに関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の負帯電性トナーは、負帯電性荷電制御剤として、式（I）：

【0008】

【化3】



【0009】（式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、スルホンアミド基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は同じであっても異なっているてもよく、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X<sup>1</sup> と X<sup>2</sup> は同じであっても異なっているてもよく、A<sup>+</sup> は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はアンモニウムイオンを示し、m 及び n は 1～3 の整数を示す）で表される金属錯塩化合物が配合されている点に、大きな特徴を有する。通常、本発明のトナーに含有されている融点が 60～90℃ のワックス（以下、低融点ワックスという）と負帯電性荷電制御剤を併用すると、負帯電性荷電制御剤の分散性は低下するが、式（I）で表される金属錯塩化合物は分散性に非常に優れ

ているため、トナー中に均一に分散させることができる。さらに、本発明では、前記金属錯塩化合物とともに、正帯電性荷電制御剤が配合されているため、安定した負帯電性を維持することができる。

【0010】本発明では、式（I）で表される金属錯塩化合物のなかでも、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> がハロゲン原子、特に塩素原子、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> がアリール基、特にフェニル基、A<sup>+</sup> が水素イオン、ナトリウムイオン又はアンモニウムイオン、m 及び n が 1 である金属錯塩化合物が好ましい。

【0011】なお、式（I）で表される金属錯塩化合物は、特開昭 61-155464 号公報等にその製造方法が詳細に記載されており、これに準じて容易に合成することができるが、市販の製品としては、例えば、「T-77」（保土谷化学工業社製）が挙げられる。

【0012】式（I）で表される金属錯塩化合物の含有量は、結着樹脂 100 重量部に対して、0.1～5 重量部が好ましく、0.5～3 重量部がより好ましい。

【0013】正帯電性荷電制御剤としては、ニグロシン染料、例えば「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」、「ボントロンN-01」、「ボントロンN-07」、「ボントロンN-09」、「ボントロンN-11」（以上、オリエント化学工業社製）等；3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」、「ボントロンP-52」（以上、オリエント化学工業社製）、「TP-415」（保土谷化学工業社製）、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（ヘキスト社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学工業社製）等；イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成社製）等が挙げられ、これらの中では、分散性及びトナーの帯電量の安定化の観点から、ニグロシン染料が好ましい。

【0014】正帯電性荷電制御剤／式（I）で表される金属錯塩化合物（重量比）は、1／99～50／50が好ましく、5／95～30／70がより好ましい。

【0015】結着樹脂の酸価は、耐久性及び帯電性の観点から、10mg KOH／g以上、好ましくは10～40mg KOH／g、より好ましくは10～30mg KOH／gである。

【0016】また、結着樹脂は、低融点ワックスとの相溶性の観点から、高融点の樹脂（A）と低融点の樹脂（B）を混合して得られるものが好ましい。高軟化点の結着樹脂と低融点ワックスは、互いの溶融粘度が大きく異なるため、溶融混練によりトナー中に低融点ワックスを均一に分散させることが困難である。しかし、軟化点の異なる少なくとも2種類の樹脂が含有されている場合には、低軟化点の樹脂が高軟化点の樹脂と低融点ワックスのつなぎの役割を果たし、結着樹脂中に低融点ワックスがより均一に分散される。

【0017】本発明において、樹脂（A）及び樹脂（B）の物性及び配合比率は、それぞれの樹脂が有する優れた特性を十分に発現させて、低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性のいずれにも優れたトナーとするために、以下のように規定されることが好ましい。

【0018】樹脂（A）の軟化点は、耐オフセット性及び耐久性の観点から、120℃以上、最低定着温度の観点から、170℃以下が好ましく、より好ましくは130～165℃である。

【0019】樹脂（A）のガラス転移点は、耐ブロッキング性の観点から、58℃以上、最低定着温度の観点から、75℃以下が好ましく、より好ましくは58～70℃である。

【0020】樹脂（A）のクロロホルム不溶分率は、耐オフセット性及び耐久性の観点から、5重量%以上、最

低定着温度の観点から、50重量%以下が好ましく、より好ましくは10～50重量%である。なお、本発明でのクロロホルム不溶分率とは、25℃において、クロロホルムに溶解しない樹脂成分の重量分率をいう。

【0021】樹脂（A）と低融点ワックスとの相溶性を高めるため、樹脂（B）の軟化点は、好ましくは90℃以上、120℃未満、より好ましくは90～110℃であり、ガラス転移点は、好ましくは58～75℃、より好ましくは58～70℃であり、クロロホルム不溶分率は、好ましくは5重量%未満、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは0重量%である。

【0022】樹脂（A）／樹脂（B）（重量比）は、好ましくは10／90～90／10、より好ましくは20／80～80／20、特に好ましくは40／60～70／30である。

【0023】さらに、本発明のトナーに用いられる結着樹脂は、樹脂（A）及び樹脂（B）に加えて、樹脂（C）を含有したものであってもよい。樹脂（C）を配合した場合には、樹脂（A）及び樹脂（B）の2種類を混ぜ合わせただけでは得られない広い分子量分布の結着樹脂を得ることが可能となり、低融点ワックスとの相溶性も向上し、より低温定着性に優れたトナーが得られる。これらの点を考慮して、樹脂（C）の軟化点は80～110℃、好ましくは90～110℃であり、ガラス転移点は45℃以上、58℃未満、好ましくは50℃以上、58℃未満であり、クロロホルム不溶分率は5重量%未満、好ましくは3重量%以下、より好ましくは0重量%である。

【0024】樹脂（A）／樹脂〔（B）＋（C）〕（重量比）は、好ましくは10／90～90／10、より好ましくは40／60～80／20であり、樹脂（B）／樹脂（C）（重量比）は、好ましくは10／90～90／10、より好ましくは40／60～80／20であり、また、樹脂（A）と、樹脂（B）又は（C）の軟化点の差は20℃以上が好ましい。

【0025】以上に説明した樹脂（A）～（C）はそれぞれ単独の樹脂からなるものであっても、2種以上を混合してなるものであってもよい。従って、例えば樹脂（A）を2種以上の樹脂で構成してもよく、これは樹脂（B）及び（C）についても同様である。

【0026】なお、結着樹脂としては、ポリエステル、ハイブリッド樹脂、スチレンーアクリル樹脂等が挙げられ、これらの中では定着性、耐久性及び着色剤分散性の観点から、ポリエステル及びハイブリッド樹脂が好ましく、ポリエステルがより好ましい。

【0027】本発明に用いられるポリエステルは、例えば、特開平7-175260号公報に例示の化合物を用い、同記載の方法を参考に製造できる。

【0028】ポリエステルの原料モノマーとして、2価以上のアルコール成分と、2価以上のカルボン酸、カル

ボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分が用いられる。

【0029】好ましい2価のアルコール成分は、ビスフェノールAのアルキレン（炭素数2又は3）オキサイド付加物（平均付加モル数1～10）、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等である。

【0030】好ましい3価以上のアルコール成分は、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等である。

【0031】また、2価のカルボン酸成分としては、各種ジカルボン酸、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられ、好ましくは、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸及び炭素数2～20のアルケニル基で置換されたコハク酸である。

【0032】好ましい3価以上のカルボン酸成分は、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等である。

【0033】ポリエステル原料モノマーを重合させる際には、反応を促進させるため、酸化ジブチル錫等の通常使用されているエステル化触媒等を適宜使用してもよい。

【0034】本発明においてハイブリッド樹脂は、特開平8-171231号公報に記載されているように、各々独立した反応経路を有する二つの重合系の原料モノマーの混合物を原料とし、該二つの重合反応を行わせて得られる。

【0035】前記二つの重合反応は、独立した反応経路で進行するものであり、それぞれ縮重合系樹脂と付加重合系樹脂を生ずる反応であることが好ましい。縮重合系樹脂の代表例としては、ポリエステル、ポリエステル・ポリアミド、ポリアミド等が挙げられ、付加重合系樹脂の代表例としては、ラジカル重合反応により得られるビニル重合系樹脂が挙げられる。

【0036】これらのうち、ポリエステル成分は、前記と同様の2価以上のアルコール成分と2価以上のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等のカルボン酸成分を原料モノマーとして得ることができる。

【0037】また、ポリエステル・ポリアミド又はポリアミド中のアミド成分を形成するために用いる原料モノマーとしては、公知の各種ポリアミン、アミノカルボン酸類、アミノアルコール等が挙げられ、好ましくはヘキサメチレンジアミン及びε-カプロラクタムである。

【0038】付加重合反応により得られるビニル重合系樹脂を形成するために使用される原料モノマーとしては、スチレン；エチレン、プロピレン等のエチレン性不

飽和モノオレフィン類；ブタジエン等のジオレフィン類；（メタ）アクリル酸等のエチレン性モノカルボン酸；（メタ）アクリル酸のアルキル（炭素数1～18）エステル等のエチレン性モノカルボン酸のエステル等が挙げられる。

【0039】ハイブリッド樹脂は、縮重合系樹脂の原料モノマー、付加重合系樹脂の原料モノマー、重合開始剤等を混合し、まず、50～180℃で主としてラジカル重合反応により縮重合反応が可能な官能基を有する付加重合系樹脂成分を得、次いで190～270℃に反応温度を上昇させた後、主として縮重合反応により縮重合系樹脂成分の形成を行わせて得られたものが好ましい。このような原料モノマーの混合物を原料とし、独立した二つの反応を進行させる方法により二種類の樹脂の相溶性が向上した樹脂を効率的に得ることができる。

【0040】縮重合系樹脂の付加重合系樹脂に対する重量比、即ち縮重合系樹脂の原料モノマーの付加重合系樹脂の原料モノマーに対する重量比は、付加重合系樹脂の分散性の観点から、通常50/50～95/5、好ましくは60/40～95/5であることが望ましい。

【0041】なお、前記で説明した、樹脂（A）～（C）のそれぞれの物性、すなわち軟化点、ガラス転移点及びクロロホルム不溶分率は、各樹脂を製造する際の原料モノマー、重合開始剤又は触媒等の種類、その量及び反応条件の選択等により容易に調整することができる。

【0042】本発明に用いられる結着樹脂は、樹脂（A）及び（B）又は樹脂（A）～（C）の粉末状のものや、ペレット状のものが単に混合されたものであってもよく、それらの樹脂が熔融混練により均一に混合分散された後、粉碎等によって粉末状やペレット状にされたものであってもよい。

【0043】本発明のトナーに用いられる低融点ワックスとしては、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、合成カルナウバワックス等のエステル系ワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等の合成ワックス等が挙げられ、これらは、単独で、又は2種以上を混合して用いられていてもよい。また、これらの中では、結着樹脂との相溶性の観点から、カルナウバワックス、ライスワックス及びキャンデリラワックスが好ましく、カルナウバワックスがより好ましい。

【0044】低融点ワックスの融点は、耐ブロッキング性の観点から、60℃以上、低温定着性の観点から、90℃以下であり、好ましくは70～85℃である。本発明では、融点90℃を超える高融点ワックス、例えば、ポリプロピレンワックス等が混合されていてもよいが、最低定着温度及び耐久性の観点から、低融点ワックスがワックス中に30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上含有されているのが望ましい。なお、本発明において、ワックスの融点と

は、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC 210）を用いて昇温速度 10℃/分で測定した際に得られる吸熱ピークの頂点の温度とする。

【0045】低融点ワックスの含有量は、耐ブロッキング性、低温定着性及び耐久性の観点から、結着樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 1～10 重量部、より好ましくは 1～6 重量部である。

【0046】本発明の負帯電性トナーは、特に限定されず、粉碎トナー、重合トナー、カプセルトナー等が挙げられる。従って、本発明のトナーは、混練粉碎法、スプレイドライ法、重合法等の公知の方法により製造することができる。一般的な方法としては、例えば、結着樹脂、ワックス等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は 1 軸もしくは 2 軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級する方法が挙げられる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて流動性向上剤等を添加してもよい。このようにして得られるトナーの重量平均粒子径は、好ましくは 3～10 μm である。

【0047】さらに、本発明の負帯電性トナーには、着色剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【0048】着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウン FG、プリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーン B、ローダミン B ベース、ソルベントレッド 49、ソルベントレッド 146、ソルベントブルー 35、キナクリドン、カーミン 6 B、ジスアゾエロ一等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。着色剤の含有量は、結着樹脂 100 重量部に対して、1～10 重量部が好ましい。

【0049】本発明の負帯電性トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用される。

【0050】

【実施例】〔酸価〕 J I S K 0 0 7 0 の方法により測定する。

【0051】〔軟化点〕高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500D）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1 g、昇温速度：6℃/分、荷重：1.96 MPa、ノズル：1 mm φ × 1 mm）。

【0052】〔ガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC 210）を用いて昇温速度 10℃/分で測定する。

【0053】〔クロロホルム不溶分率〕100 cc 容のふた付きガラス瓶に樹脂粉体 5 g、ラジオライト「#700」5 g（昭和化学工業（株）製）及びクロロホルム 100 ml を入れ、ボールミルにて 25℃で 5 時間攪拌した後、ラジオライト 5 g を均一に敷き詰めた濾紙（東洋濾紙（株）製、No.2）で加圧濾過する。濾紙上の固形物をクロロホルム 100 ml で 2 回洗浄し、乾燥させた後、以下の式に従い不溶分率を算出する。

【0054】不溶分率（重量%）＝（濾紙上の固形物の重量－ラジオライト 10 g）／5 g × 100

【0055】ポリエステル〔A-1、3、B-1～3、C-1、2、D-1〕の製造例

表 1 に示す縮重合系樹脂の原料を、窒素雰囲気下、220℃で反応させ、ASTM E 28-67 による軟化点が所定の温度に達したときに反応を終了し、冷却後、粉碎し、A-1、3、B-1～3、C-1、2、D-1 を得た。得られた樹脂の酸価、軟化点、ガラス転移点及びクロロホルム不溶分率を表 2 に示す。

【0056】ハイブリッド樹脂〔A-2〕の製造例

表 1 に示す縮重合系樹脂の原料を、窒素雰囲気下、135℃で攪拌しつつ、表 1 に示す付加重合系樹脂の原料混合物を 4 時間かけて滴下した。135℃に保持したまま 5 時間熟成し、230℃に昇温して反応させ、ASTM E 28-67 による軟化点が所定の温度に達したときに反応を終了し、冷却後、粉碎し、A-2 を得た。得られた樹脂の酸価、軟化点、ガラス転移点及びクロロホルム不溶分率を表 2 に示す。

【0057】

【表 1】



	縮重合系樹脂の原料								付加重合系樹脂の原料		
	BPA・PO	BPA・EO	i-DSA	TPA	TMA	AA	FA	DBO	St	BHA	DCP
A-1	2450g	975g	670g	664g	576g			0.5g			
A-2	2520g	260g	400g	750g	530g	50g		0.4g	950g	100g	50g
A-3	1750g	1625g		1080g	422g			0.5g			
B-1	3675g			1410g	192g			0.5g			
B-2	2940g	160g		664g			464g	0.5g			
B-3	1960g	780g	214g	996g	770g			0.5g			
C-1	840g	1820g		800g	460g			0.5g			
C-2	1575g	1460g		450g	350g		420g	0.5g			
D-1	2200g	880g	250g	1000g	250g			0.5g			

【0058】BPA・PO：ホリキシフビレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BPA・EO：ホリキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

i-DSA：イソドデセニル無水コハク酸

TPA：テレフタル酸

TMA：無水 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸

AA：アクリル酸 (両反応性モノマー)

\*FA：フマル酸 (両反応性モノマー)

DBO：ジブチル錫オキシド (エステル化触媒)

St：スチレン

EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

DCP：ジクミルパーオキサイド (重合開始剤)

20 【0059】

【表2】

	酸価 (mgKOH/g)	軟化点 (℃)	ガラス転移点 (℃)	クロロホルム不溶分率 (重量%)
A-1	25.1	162	62	29
A-2	19.7	151	64	25
A-3	8.5	144	62	22
B-1	22.3	101	61	0
B-2	13.8	103	59	0
B-3	8.9	106	60	0
C-1	28.2	100	51	0
C-2	23.4	95	54	0
D-1	21.2	132	61	5

【0060】実施例1～7及び比較例1～5

表3に示す結着樹脂の合計100重量部、表3に示すワックス、負帯電性荷電制御剤及び正帯電性荷電制御剤ならびにカーボンブラック「モーガール」(キャボット社製)6重量部を予備混合した後、2軸押し出し機で熔融混練し、冷却後、粉碎、分級工程を経て、重量平均粒子径10 $\mu$ mの未処理トナーを得た。なお、各実施例及び比較例で使用した結着樹脂の酸価をあわせて表3に示す。

【0061】得られた未処理トナー100重量部に対し

て、疎水性シリカ「H-2000」(ワッカーケミカル社製)0.3重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、トナーを得た。

【0062】得られたトナー各々39重量部と、スチレン・メチルメタクリレート樹脂被覆されたフェライト粉(平均粒径100 $\mu$ m)1261重量部とを混合して、各トナーを含有する現像剤を得た。

【0063】

【表3】

	結着樹脂/配合量 (重量部)			ワックス/配合量 (重量部)		荷電制御剤/配合量 (重量部)	
	樹脂 (A)	樹脂 (B)	樹脂 (C)	低融点ワックス	高融点ワックス	負帯電性	正帯電性
実施例	1 A-2/50	B-1/50	—	54Xワックス / 3	—	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1
	2 A-1/40	B-2/60	—	キヤンデリラワックス / 3	—	T-77 / 2	ポントロN-07/0.1
	3 A-2/50	B-1/50	—	加ナバワックス / 3	—	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1
	4 A-1/40	B-2/60	—	54Xワックス / 2	ポリビニルワックス / 2	T-77 / 2	ポントロN-07/0.1
	5 A-2/50	B-1/30	C-1/20	加ナバワックス / 3	—	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1
	6 A-1/40	B-2/40	C-2/20	54Xワックス / 2	ポリビニルワックス / 2	T-77 / 2	ポントロN-07/0.1
	7 D-1/100	—	—	加ナバワックス / 3	—	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1
比較例	1 A-2/50	B-1/50	—	—	ポリビニルワックス / 2	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1
	2 A-2/50	B-1/50	—	54Xワックス / 3	—	ポントロS-34 / 1	ポントロN-07/0.1
	3 A-1/40	B-2/60	—	キヤンデリラワックス / 3	—	T-77 / 1	—
	4 A-1/40	B-2/60	—	キヤンデリラワックス / 3	—	—	ポントロN-07/0.1
	5 A-3/55	B-3/45	—	54Xワックス / 3	—	T-77 / 1	ポントロN-07/0.1

\* ライスワックス: 「M-90」 [(株) セラリカ野田製、融点: 78.2℃]

キャンデリラワックス: 「キャンデリラワックスNo. 1」 [(株) セラリカ野田製、融点: 69.8℃]

カルナウバワックス: 「カルナウバワックスNo. 1」 [(株) 加藤洋行製、融点: 83.6℃]

ポリプロピレンワックス: 「ビスコール660P」 [(三洋化成工業(株)製、融点: 135℃/144℃ (DSCで2ピークあり))]

#### 【0064】試験例1

現像剤を複写機 (シャープ (株) 製、SF9800) を改造したもの: 感光体はアモルファスセレン、定着ローラーの回転速度は265mm/secに設定し、定着装置中の定着ローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したもの) に実装し、定着ローラーの温度を90℃から240℃へと順次上昇させながら、画像出しを行い、下記方法により最低定着温度及びホットオフセット発生温度を測定した。結果を表4に示す。

#### 【0065】(1) 最低定着温度

500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで、定着機を通して定着された画像を5往復こすり、こする前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定し、両者の比率 (こすり後/こすり前) が最初に70%を越える定着

ローラーの温度を最低定着温度とする。

#### 【0066】(2) ホットオフセット発生温度

各温度で画像出しを行った後、続けて白紙の転写紙を同様の条件下で定着ローラーに送り、該白紙にトナー汚れが最初に生じる定着ローラーの温度をホットオフセット発生温度とする。

#### 【0067】試験例2

100ml容のガラス瓶にトナー10gを入れ、温度50℃、相対湿度26%の環境条件下で2週間放置し、以下の評価基準に従って、耐ブロッキング性を評価した。結果を表4に示す。

#### 【0068】[評価基準]

○: 全くブロッキングが見られない

×: ブロッキングしている

#### 【0069】試験例3

現像剤を複写機（シャープ（株）製、SF9800）に実装し、黒化率5%のA4原稿を連続複写した。複写された紙の白地部のかぶりが目視で確認できるようになった時を現像剤の寿命とし、それまでに複写した枚数を耐久性の尺度とする。なお、複写は最大15万枚までとした。結果を表4に示す。

【0070】試験例4

現像剤を複写機（シャープ（株）製、SF9800）に\*

		最低 定着温度 (°C)	オフセット 発生温度° (°C)	耐ブロッキング性	耐久性 (×1000枚)	帯電量 (μC/g)	
						印刷初期	耐刷後
実施例	1	102	240<	○	150	-23.2	-20.4
	2	103	240<	○	150	-22.1	-19.8
	3	99	240<	○	150	-24.2	-23.4
	4	104	240<	○	140	-19.9	-17.2
	5	95	240<	○	150	-21.5	-20.2
	6	102	240<	○	140	-20.6	-18.1
	7	105	240<	○	140	-19.2	-17.9
比較例	1	125	240<	○	120	-20.3	-16.3
	2	102	240<	○	150	-24.3	-15.2
	3	103	240<	○	150	-25.1	-30.8
	4	103	240<	○	50	-18.9	-10.5
	5	105	240<	○	50	-13.8	-10.2

\* 「240<」とは、240℃ではオフセットが発生しないことを意味する。

【0072】以上の結果から、実施例1～7のトナーは、最低定着温度が低く、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性のいずれにも優れているとともに、安定した負帯電性を維持することができることが分かる。これに対して、高融点ワックスのみを含有した比較例1のトナーは、最低定着温度が高く、帯電量の安定性や耐久性も劣る。また、クロム錯体の負帯電性荷電制御剤を含有した比較例2のトナーは、耐刷による帯電量の低下が著しく、正帯電性荷電制御剤を含有していない比較例3のトナーは、耐刷によりトナーの帯電量が上昇し、負

30

\*実装し、5万枚の画像出しを行った。その際、100枚複写後（印刷初期）と5万枚複写後（耐刷後）に少量の現像剤をサンプリングし、「q/mメーター」（エッピング社製）にてトナーの帯電量を測定し、帯電性を評価した。結果を表4に示す。

【0071】

【表4】

帯電性荷電制御剤を含有していない比較例4のトナーは、耐刷による帯電量の低下がみられるとともに、耐久性に著しく欠けている。酸価が10mg KOH/g未満の結着樹脂を用いた比較例5のトナーは、耐久性が低下し、耐刷による帯電量の低下がみられる。

【0073】

【発明の効果】本発明により、最低定着温度が低く、かつ耐オフセット性、耐ブロッキング性及び耐久性に優れただけでなく、安定した帯電性をも有する負帯電性トナーを提供することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 平田 修一

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72)発明者 森山 伸二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA13 CA14  
CA17 CA21 CA22 CA25 CA28  
DA02 DA03 EA03 EA07 EA10